63-95448, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; SHUJI KIDA, et al., GO3C *33; GO3C 7*26

-3-95448

L3: 5 of 14

-BSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating uxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least me of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to be titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta

3-95448

L3: 5 of 14

Jubstituting to a benzene ring, (m) is an integer of O.approx.4, R.sub.3 and sub.4 are each hydrogen atom, alkyl or a hydrogen atom group having a limbroved.

母公開特許公報(A)

昭63-95448

ĐInt.CI.⁴

量別記号

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/38

7915-2H

客査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

9発明の名称 色素面像の光整牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

❷神 顧 昭61−241745

❷出 瞬 昭61(1986)10月11日

709 期 者 木 田 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 **分外明者** 子 豊 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 切発 明 者 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 母 明 者 吉 本 其 = 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 母 明 者 **益田** 功策 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 砂出 病 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 20代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

明 器 書

1、発明の名称

色景画像の光星中後が改良されたハロゲン化 様写実成光材料

2. 特許需求の範囲

下記一般式【M-I】で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式【I】で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化機等実態光材料。

- R X [M - I]

「式中、乙は含塩素複素酸を形成するに必要な 非金属原子群を表わし、禁乙により形成される酸 は産業基を有してもよい。

X は水溶原子または発色質能主義の酸化体との 反応により建設しうる基を表わす。

また尺は水景度子または最換基を表わす。〕

- 異式[I]

3. 発明の詳細な製物

【産業上の利用分野】

本発明は形成される色素菌素が最や光に対して

安定で、しかもステインの発生が防止されたハロ ゲン化性写真螺光材料に関する。

【発明の背景】

ハロゲン化理写真感光材料より得られる色素質 量は、反映開光に確されても、高端、高端下に保 存されても変殖色しないことが望まれ、また、ハ ロゲン化理写真暗光材料の未発色部が光や微色で 食変(以下、Y-スティンと称する)しないもの が望まれている。

マゼンタ色電画を形成用のカプラーとしては例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未発 色部の回島によるY-ステイン、色素繊維部の光 による硬色がイエローカプラーやシアンカプラー に比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、1.2-ピラゾロー5-オン類である。この1.2-ピラゾロー5-オン類のマ

ゼンタカプラーから形成される色素は550mm 付近の主吸収外に、430mm 付近の耐吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するために種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2.343.703号、英国特許第 1.0 59,994号等に記載されている 1.2 ーピラソロー 5 ーオン類の 3 位にアニリノ基を有するマセンタ カプラーは上記器吸収が小さく、特にアリント用 カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカプラーは、悪像保存性、特に光に対する色素画像の原本性が著しく会っており、未発色部のY-ステインが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカアラーの430nm 付近の割板収を減少させるための別の手段として、英国特許 1.0 47.812号に記載されているピラソロペンズイミダソール類、米国特許 3.770,447号に記載のインダソロン類、また間 3.725,067号、英国特許 1.252.418号、同 1.334.515号に記載の1 Hーピラソロ【5.1-c】-1,2.4-トリアソール型カ

プラー、特別日 59-171956号、リサーチ・ディス クロージャーN 0.24,531に記載の1H-ピラソロ 【1.5-b】-1.2.4-トリアソール型カ プラー、リサーチディスクロージャーNo.24,626 に足収の1H-ピラソロ【1.5-6】-1.2. 3 - トリアゾール型カプラー、特別日 59-162548 号、リサーチ・ディスクロージャーN 0.24.531に 足載の1H-ィミダソ〔1.2-4 〕-ピラソー ル型カプラー、特殊組60-43659号、リサーチ・ダ ィスクロージャーN 0.24,230記載の1H-ピラゾ ロ【·1 、5~b 】ピラゾール型カプラー、特異収 60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー N 0.24,220記載の 7 H - ピラゾロ [1 。 5 - d] テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが 養素されている。これらの内、1H-ピラソロ 〔5、1~c〕~1、2、4~トリアゾール豊カ プラー、1 H - ピラソロ [1 . 5 - b] - 1 . 2 . 4ートリアゾール型カプラー、1H-ピラゾロ 【1.5~c】-1.2.3~トリアゾール量カ プラー、1H-イミダソ〔1.2-b〕ピラソー

しかしながら、これらのカアラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する概率性は著しく低く、その上、前配色素は光により変色しまく、特にアリント系ハロゲン化器カラー写真感光材料の性能を著しく集なうものである。

また、特殊班 59-125732号には、1 Hーピラゾロ [5.1-c]-1.2.4-トリアゾール型でセンタカプラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1 Hーピラゾロ [5.1-c]-1.2.4-トリアゾール型マセンタカプラーからゅられ

るマゼンタ色素面色の光に対する整単性を改良する技術が最常されている。しかし上記技術においても、自記マゼンタ色素面色の光に対する語色を防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特別組 61-72246号には、ピラゾロアゾール型マセンタカプラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マセンタカプラーより得られるマセンタ色素調整の光に対する磁色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素運動の光に対する変色を防止する効果は悪しいものがあるが、光に対する磁色を防止する効果は未だ不十分であり、より一番の改良が望まれている。

〔発明の目的〕

本元明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色 素の副板収がなく、マゼンタ色素面像の光に対する要率性が著しく改良されたハロゲン化量写真理

また尺は水素菓子または電換基を表わす。一般式【I】

式中、R: はアルキル語、シクロアルキル語、アルケニル語、アリール語、複素理器、アシル語、有環皮化水液語、アルキルスルホニル語又はアリールスルホニル語を表わり、R: はペンゼン理に取換可能な話を表わり。 B は0~4の整象を表わり。 B が2以上のとき、R: は同一であっても長なってもよく、R: 周窓で選を形成してもよく、R: と一〇R: とで理を形成してもよい。R: 及び R・はそれぞれ水素原子、アルキル語、シクロアルキル語、アルケニル語、アリール語、複素理論又は有環皮化水素語を扱わす。但し、R: 及びR・は四時に水素原子となることはない。

以製自

光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、反差に対して未足 色部のY-スティンの発生が防止されたハロゲン 化価写真感光材料を提供することにある。

[発明の構成]

本発明の上記目的は、ハロゲン化温写真感光材料に下記一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって連載される。

- 型式 [M - I]

$$R \underbrace{ \begin{array}{c} X \\ N - N \end{array} }_{N}$$

式中、乙は含葉素複素環を形成するに必要な非 金属菓子群を表わし、築乙により形成される環は 電換器を有してもよい。

又は水素菓子または発色製造主義の産化体との 反応により無難しうる基を表わす。

[発明の具体的構成]

本発明に係る前記一位式[M-[]

一姓式 [M-I]

で表わされるマセンナカプラーに於いて、乙は古 宣言被言葉を形成するに必要な非会異原子界を表 わし、放乙により形成される環は世後若を有して もよい。

又は水震原子又は発色現像主義の酸化体との反応により離脱しうる者を表わす。

又Rは水素原子又は巨換器を表わす。

Rの表わす登換者としては特に制限はないが、 代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、ア シルアミノ、スルホンアミド、アルキルナオ、ア リールチオ、アルケニル、シクロアルキル等のを 番が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシ クロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホ ニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カル パモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、 アリールオキン、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルパモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、クレイド、スルマァモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各番、ならびにスピロ化合物技術、有機反化水気化合物技術等も挙げられる。

Rで長わぞれるアルキル番としては、皮膏散1~32のものが好ましく、直倒でも分岐でもよい。 Rで長わぞれるアリール番としては、フェニル 番が好ましい。

Rで表わるれるアシルアミノ番としては、アルキルカルポニルアミノ番、アリールカルポニルア ミノ番挙が挙げられる。

Rで乗りされるスルキンアミド番としては、アルキルスルネニルアミノ番、アリールスルネニルアミノ番、アリールスルホニルアミノ番等が挙げられる。

Rで表わぞれるアルキルデオ者、アリールチオ 者におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル番等。

アシルオキシ番としてはアルキルカルポニルオ キシ番、アリールカルポニルオキシ番等;

カルパモイルオキシ番としてはアルキルカルパ モイルオキ.シ番、アリールカルパモイルオキシ番 m・

ウレイド者としてはアルキルウレイド者、アリールウレイド者中:

スルファモイルアミノ番としてはアルキルスルファモイルアミノ番、アリールスルファモイルアミノ番 ***

へテロ電器としては5~7貝のものが好ましく、 具体的には2~79ル番、2~チェニル番、2~ ピリミジニル番、2~ベンゾチアゾリル番等;

へテロ環オヤン番としては5~7月のペテロ環 を有するものが好ましく、例之ば3。4。5。8 ーテトラヒドロピラニルー2ーオヤン番、1ープ ュニルテトラゾールー5ーオヤン番等:

へテロスチオ番としては、5~7月のヘテロス チオ番が終ましく、例えば2ーピリグルチオ番、 で乗りをれるアルキル番、アリール番が挙げられ ユ

Rで表わされるアルケニル番としては、炭素剤 2~32のもの、シクロアルキル等としては炭素 類3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル番は官様でも分岐でもよい。

Rで乗りをれるシクロアルケニル省としては、 農業数3~12、特に5~7のものが好ましい。

Rで表わるれるスルホニル番としてはアルキルスルホニル番、アリールスルホニル番;

スルフィニル番としてはアルキルスルフィニル 書、アリールスルフィニル番等;

ホスホニル番としてはアルキルホスホニル番、 アルコキシホスホニル番、アリールオキシホスホニル番、アリールホスホニル番等;

アシル帯としてはアルキルカルポニル書、アリ ールカルポニル書等:

カルペモイル書としてはアルキルカルペモイル 書、アリールカルペモイル書等;

スルファモイル番としてはアルキルスルファモ

2 - ベンゾナアゾリルチャ高、2, 4 - ジフェノキシー1, 3, 5 - トリアゾールー 6 - チャ高等; シロキシ番としてはトリメチルシロキシ番、トリエナルシロキシ番、トリエナルシロキシ番、グノチルブチルシロキシ番

イミド高としてはコハク酸イミド高、3ーヘア クデシルコハク酸イミド高、フクルイミド高、メルクルイミド高等;

スピロ化合物発表としてはスピロ [3, 3] へ プクンー1ーイル等:

有機及化水量化合物技器としてはビシクロ [2.2.1] ヘプタン・1 ーイル、トリシクロ [3.3.1.1³¹] アカン・1ーイル、7,7ーツ メチルービンクロ [2.2.1] ヘプタン・1ーイル等が挙げられる。

Xの扱わす発色現像主義の硬化体との反応により意見しうる甚としては、例えばヘロデン原子 (塩素原子、共素原子、ファ素原子等)及びアルコヤシ、アリールオキシ、ヘテロ連オキシ、アレルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルナオ、アリールナオ、ヘテロ選ナオアルキルオキシナルボニルナオ、アシルアミノ、スルホンアミア、N原子で被合した合意景へテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、

(R1' は實配Rと問題であり、2' は實包でと問題であり、R2' 及びR3' は水気原子、アリール番、アルキル番叉はヘテロ環番を受わす。) 等の各番が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

又乙又は乙・により形成をれる含量素複素減と しては、ピラゾール環、イミグゾール環、トリア ゾール環又はテトラゾール環帯が挙げられ、食品 環が有してもよい産後書としては食品Rについて

一姓式 [M-W]

育記一世式 [M−I] - [M−II] に於いてR, -R, 及びXは育記R及びXと同様である。

又、一世式 [MーI] の中でも好ましいのは、 下記一世式 [MーII] で乗わるれるものである。

一姓式 [M-程]

式中Ri,X及びZi は一般式 [Mー]] におけるR, X及びZと同様である。

育記一世式 [MーI] ~ [MーII] で表わられるマセンクカブラーの中で特に好ましいものは一世式 [MーII] で表わられるマセンタカブラーである。

育尼波素理上の最後番R及びR」として乗る好 さしいのは、下記一般式 [MーII] により扱わさ れるものである。 述べたものが挙げられる。

一般式 [M-1] で扱わされるものは更に具体的には何えば下記一般式 [M-1] ~ [M-1] により扱わされる。

一姓式 [以一耳]

一世式【M-I】

一位式[M一下]

一姓式 [M-V]

一姓式 [M-N]

一姓式 [M-[]]

式中RinRin及びRinはそれぞれ背記Rと開表である。

又、背記R。Rio及びRiiの中の2つ例之ば RoとRioは結合して無和又は不進和の理(例之 ばシクロアルオン、シクロアルケン、ヘテロ環) を形成してもよく、更に放理にRiiが結合して有 構製化水気化合物機器を構成してもよい。

一姓式【MーII】の中でも好ましいのは、

(i) R。でRinの中の少なくとも2つがアルキル番の場合、(ii) R。でRinの中の1つ例えばRinが水気原子であって、他の2つR。とRinが結合して優先異常原子と表にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に(i)の中でも好ましいのは、R。~R.,の中の2つがアルヤル番であって、他の1つが水気原子又はアルヤル番の場合である。

又、一般式【M-【】における乙により形成さ

れる選及び一般式 [Mー値] におけるで、により 形成される選が有してもよい登集器、並びに一般 式 [Mー値] ~ [Mー値] におけるR。~ R。と しては下記一般式 [MーX] で表わされるものが 好ましい。

一姓式 [M-X]

- R'- SO1- R'

式中R! はアルキレン書を、R! はアルキル番、 シクロアルキル番叉はアリール番を乗りす。

R! で示されるアルキレン番は好ましくは重仮 部分の皮素数が2以上、より好ましくはるないし 6であり、直偏、分粒を関わない。

R* で示されるシクロアルキル書としては5~ 6貝のものが好ましい。

以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

国市

.

H,C C! H N CH, N-N-C-CH,SO.C...H,,

H,C, H N N OC.H. N-N (CH.), SO, C.H., (t)

о-О-ОСН, н,с н, ос.н, N-N-1 сн.сн.синзо. сн. ос.н., сн. ос.н., сн. ос.н., H,C H,N N (CH,), N HSO, OC., H,

H.C. H.N. CHCH.SO.C..H.,

Hac H N N CH.CH.SO.CH.CH.C.H.

H,C CH H OC.H.

H,C CH N N (CH.),SO, C.H.,(t)

H,C C# H
H,C CH H
N N
CHCH,CH,SO,C...H.,
CH,

H,C C# H CH.

H,C CH N CH.

CH.

CH.

H,C H N N CH,CH,SO, NHSO,C.H.,

1 3

2 2

2 1
(t)C,H, N, N, N, N, N, CH,),SO,C,,H,,

2 3
(t)C,H

N

N

CH:

CH:

CH,

(t)C,H,

(t)C,H,

N CH,

CH,

CH,

CH,

爆躁白

以上の本発明に係るマゼンタカプラーの代表的 具体例の他に、本発明に係るマゼンタカプラーの 具体例としては特徴収 61-9791号明報書の第66 買~ 122質に記載されている化合物の中で No. 1 ~4.6.8~17.19~24.26~43. 45~59.81~ 104. 106~ 121. 123~ 162. 164~ 223で示されるマゼンタカプラーを 挙げることができる。

Name of

育記一段式 [M-1]で表わされるマゼンタカプラー(以下、本発明のマゼンタカプラーという)はヴャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ(Journal of the Chemical Society)、パーキン(Perkin) [(1977)、2047~2052、米国特許 3.725,087号、特異昭59-99437号、四58-42045号、四 59-162548号、四 59-171956号、四 60-33552号、四 60-43659号、四 60-172982号及び間60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカプラーは通常ハロゲン化量 1 モル当り 1 × 1 0 っモル〜 1 モル、好ましくは 1 × 1 0 っモル〜 8 × 1 0 っモルの範疇で用いる ことができる。

また本発明のマゼンタカアラーは他の種類のマゼンタカアラーと併用することもできる。

本見明者等は、穀量検討の結果、本見明の一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーと共に、本見明の一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本見明のマゼン

タカアラーから乗られるマゼンタ色素画像の光に 対する安定性が景趣的に向上する家を見い出した のである。

以後、特に乗わりのない思り本発明に係る前記 一般式〔Ⅰ〕で示される化合物は、本発明に係る マゼンタ色素菌を安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカプラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤はマゼンタ色素画像の光による遠色防止効果を有している。

一般式[I]で表わされる化合物について説明する。

一般式【I】において、Ri で表わされるアルキル基は炭素数1~24の直鎖または分枝値のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t ープチル基、 2 ーエチルヘキシル基、ドデシル基、t ーオクチル基、ベンジル基等)が好ましい。

R 1 で表わされるシクロアルキル基は炭素数 5 ~ 2 4 のシクロアルキル基(例えばシクロベンチ

ル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R: で表わされるアルケニル基は炭素酸3~24のアルケニル基(例えばアリル基、2。4~ペンテジエニル基等)が好ましい。

Ri で表わされるアリール基としては例えばフェニル器、ナフチル基等が挙げられる。

R: で表わされる複素理器としては何えばピリ ジル器、イミダゾリル器、チアゾリル器等が挙げ られる。

R: で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンソイル基準が挙げられる。

R: で表わされる有機製化水煮基としては例えばピシクロ[2,2,1]ヘアデル基等が挙げられる。

R: で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基をが挙げられる。

Rıで表わされるこれらの各番はさらに重換器

を有するものも含まれる。 では、にドロキン基、アルコンドは、アルコンドは、スルボーンをは、スルボーンがは、スルボーンができた。 にドロキンスルボーンができた。スルボーンができた。 にアシルマンが、スルボーンができた。 にアシルギール・ロース・カールボールができた。 でアンルギーンができたができた。 アンルギーンができたができた。 アンルギーンができたができた。 アンルギーのできたができた。 アンルギールをはいるができた。 アルギールをはいるができた。 では上記の電機器及びアルキルをある。

R: Cして好ましいものはアルキル基である。一般式[I]において、R:で表わされるペンセン環に最後可能な基は、代表的なものとしてハロゲン(原子、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルチオ基、アリールオーン基、アルコキシカルボモイル基、アルコキシカルバモイル基、アルコキシカルバモイル基、アリールカルバモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基、アリールウレイド基、アリールウレイド基、アリールウレイド基等)、

スルファモイル語(例えばアルキルスルファモイル語、アリールスルファモイル語等)、アミノ語(選換アミノ語を含む)、ニトロ語、シアノ語、カルボキシル語等が挙げられるが、これらのうちR2として好ましいものはハロゲン菓子、アルキル語、アルキルチオ語である。R2で表わされる語はさらに競換器を有していてもよい。

B は Q ~4 の鑑賞を表わすが、好ましくは Q ~ 2 である。B が 2 以上のとき、R 2 は同一であっても異なってもよく、R 2 同窓でほぞ形成してもよい。またR 2 は − OR 1 と結合して理を形成してもよい。

R3及びR4で覆わされるアルキル等、シクロアルキル等、アルケニル等、アリール等、複素環等、有理技化水素等としては、R1で挙げたと関係の等が挙げられる。R3及びR4の許ましくはアルキル等、アリール等である。

以下に一般式[I]で表わされる化合物である 本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の代表例を示 すが、これらに限定されるものではない。

〈何求化会告〉

以表象白

B-33

B-34

B-35

B-36 (HOCH.CH.),N-(___)-OC.,H...

B-37 (C.H.OCH.CH.).N-(__)-OC.H.,

B-38 (CH,OCH,CH,NHCOCH,),N-()-OC,.H,,

3-39 (сн.сн=сн), и-()-ос,,н,,

以下、一般式[I]で示される化合物の代表的な合成例を示す。

合成機1 (例示化合物 (B-1)の合成)

D ーニトロフェノキシペンゼン21.5g を配望エチル部被中、Pd/C で選売し、認通後、路線エチルを試圧蒸留で除去し、アタノールー水の1:1 の混合物被500cc と最快能カリウム30g を加えた。使拝選後下アチルプロマイド41.1g を10分間で援加し、さらに6時間遅渡した。反応波を水洗し、有機理を滅圧蒸留した。特製はカラムクロマトグラフィーで行ない、短色結晶12g を得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで固定したところ目的物と関一のものであることが確認された。

合成例 2 (例示化合物 (B-10)の合成) p-ニトロドデシルオキシベンゼン30.7g を計 酸エチル複数中、Pd/C で選元し、組造後、計能 エチルを減圧機留で除去し、アタノールー水の1: 1 複合複数 500cc と重度能カリウム3 0g を加え た。提供速度下、アチルプロマイド41.1g を10 分間で裏加し、さらに6時間選集した。反応数を水洗し、有機器を減圧基準した。時間はカラムクロマトグラフィーで行ない、無色油状物18g を得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで発 定したところ、目的物と母ーのものであることが 確認された。

本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカアラーに対して 5~ 300モル %が好ましく、より好ましくは 1 0~ 200モル%である。

本見明のマゼンタカアラーと本見明のマゼンタ 色素蓄量安定化剤は潤一層中で用いられるのが好ましいが、製力プラーが存在する最に調整する層 中に製安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ 色景画像安定を刑等の確水性化合物は、固体分配 法、ラテックス分配法、水中協質型乳化分配法等 種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材料へ 型加することができる。例えば水中油質型乳化分 取法は、マゼンタカアラー等の確水性重加を通常、最点的 150℃以上の高速点有機が遅に、必要に応じ低速点、及び/または水器性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの増水性パインダー中に非価値性無を用いて乳化分散した後、 自的とする増水性コロイド震中に重加すればよい。

本発明のハロゲン化を写真感光材具においては、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の他に更に特別的 61-188344号明期間の第 106~ 120頁に記載されているマゼンタ色素画像安定化剤、即ち、同明報館の一般式【XII】で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

以下、本発明のマゼンタ色素面盤安定化解に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以外 白

PH - 9

PH - 11

PH - 12

PH - 18



PH - 14

PH - 15

PH - 16

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の最で使用することである。

道量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素通過 安定化剤と併用した場合は、併用による祖劉効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化能写真鑑光材料は、例えばカラーのネガ及びボジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接鑑賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化量写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化量写真感光材料の場合には、紙色接色再現を行うために、過常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化量

乳剤器ならびに非感光性器が支持体上に過度の顧 改及び譲渡で研磨した構造を有しているが、集節 改及び譲渡は譲点性能、使用目的によって適宜変 更しても良い。

イエローカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その異体例は米田特許 2,875,057号、四 3,265,506号、四 3,408,194号、西 3,551,155号、西 3,582,322号、周 3,725,072号、西 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出版公司 2,219,917号、西 2,261,361号、西 2,414,006号、英国特許 1,425,020号、特公昭51-10783号、特別昭47-26133号、四 48-73147号、四 51-102636号、周 50-6341号、周 50-123342号、同 50-130442号、周 51-21827号、周 50-87650号、 同 52-82424号、周 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、 ナフトール系化合物などを用いることができる。 その具体例は、米国特許 2,389,929号、同 2,434

本元明のハロゲン化量写真感光材料には、色カプリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、常外機吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、 媒染剤、現象促進剤、乳象運延剤、受光期白剤、 マット剤、清剤、帯電防止剤、界面哲性剤等を任 量に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々ののカラー発色処理を行うことにより画像を形成することができる。

[発明の異体的効果]

本発明のマゼンタカプラーとマゼンタ色景画像 安定化制を含有するハロゲン化銀字質感光材料に よれば、従来、特に光、熱、固度に対し整平度が 小さいマゼンタ色景画像の整率性を向上させ、具 体的には、光に対する、磁色、光、熱、温度に対 する来発色部のYースティンの発生が良好に防止 されるものである。

中

.272号、周 2.474,293号、周 2.521,908号、例 2.895,826号、周 3.034,892号、周 3.311,476号、周 3.458,315号、周 3.476,563号、周 3.583,971 号、周 3.591,383号、周 3.767,411号、周 4.004 .929号、西独特許出版(OLS) 2.414.830号、周 2.454,329号、特體昭48-59838号、周51-26034 号、周 48-5055号、周 51-146828号、周52-69624 号、周 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤(以下本発明のハロゲン化銀乳剤(以下本発明のハロゲン化銀 乳剤という。)には、ハロゲン化銀として臭化銀、 沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の 通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のもの を用いることが出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、進元増感法、貴金属増感法などにより化学増成される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真食界において、増越色素として知られている色素を用いて、 新鮮の資品域に完学的に関係できる。

[花明の爲体的実施器]

以下支施例を示して本発明を具体的に説明するが、本見引の支援の環境がこれにより限定されるものではない。

金箔祭1

ポリエチレンで興調ラミネートされた紙支持体上に、セラチン(15.0mg/100cm)、下記に示すマセンタカアラー(1)(6.0mg/100cm)を2・5・ジー tertーオクチルハイドロキノン(0.8mg/100cm)と共にジアチルフタレート(5.0mg/100cm)に影解し乳化分散した後、塩臭化洗乳所(臭化糖80モル%、塗布経過 3.8mg/100cm)と混合し塗布、乾燥して試料1を持た。

上記試算1にマゼンタ色素調像安定化剤として、 比較化合物 - 1 をマゼンタカプラーと存そル版加 した試料2を質た。

上記試料1に本発明のマゼンタ番を安定化削3 - 10をカアラーと等そル級加して試料3を特に。 上記試料1のマゼンタカアラーを本発明のマゼンタカアラー研示No.9、20、46(技術組 章 2.3mg/100cm)に、それぞれ代えた以外は同 性にして気料No. 4、7、10を特た。

上記以料4、7、10において、それぞれ協記マセンタ色素面像安定化解として比較化合物-1をカアラーと等モル最近してそれぞれ試料5、8、11を得、さらに比較化合物-1に代えて、本発明のマセンタ面像安定化剤B-10をカプラーと等モル最近してそれぞれ試料6、9、12を得た。

N E

[集白定書號]

チオ装置アンモニウム	120	9
メタル亜硫酸ナトリウム	15	9
紙水亜硫酸ナトリウム	3	g
E D T A 第 2 教アンモニウム塩	65	9

水を加えて1 & とし、 pH を 6.7~ 6.8に調査。 上記で処理された試料 1~1 0 を適度計 (小西 六写真工業株式会社製 K D - 7 R 型) を用いて適 度を以下の条件で調定した。

上記名処理実践界をキセノンフェードメーターに14日職度割し、色景画像の耐光性と未発色部のYースティンを調べる一方、各試料を60℃、80%RHの高橋、高橋の常田気下に14日間放置し、色景画像の耐燥性と未発色部のYースティンを調べた、特られた結果を第1表に示す。

但し、色素細胞の耐光性、耐糖性の各項目の評価は以下の通りである。

[預存率]

初機度 1.0に対する耐光、耐湿試験機の色素器 留パーセント。 上記で得た試算を常弦に使って光学表を通して 電光後、次の工程で処理を行った。

[短程工程]		***
元色果果	336	3 9 3 0 9
建白龙鹭	330	19309
* 洗	330	3 9
FE 18	50~80°C	2 %
各処理状の成分	まは下の通りであ	8.

[异色黄章篇]

ベンクルアルコール	12 ad
ジェチレングリコール	10 1
炭量カリウム	25 g
異化ナトリウム	0.6 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ヒドロキシルアミン装蔵塩	2.5 g

N - エチル - N - β - メタンスルホン

アミノアニリン硫酸塩

水を加えて11とし、N a O H により pH 10.2

[YS]

耐光、耐湿試験後のYーステインの濃度から、耐光、耐湿試験的のYーステインの濃度を差し引いた値。

第 1 章

		ease	FR 3	12	N 5	15
是在打戏	カプラー	安定化剂	投存率	YS	预存率	YS
1(比较)	比較カプラー	_	35%	0.60	88%	0.53
	(1)					
2(比较)	比較カプラー	比较化合物	38	0.51	89	0.56
	(1)	- 1	ŀ			!
3 (比 號)	比較カアラー	B-10	46	0.52	95	0.51
ł	(1)	İ			l	
4 (注 號)	, 9	-	72	0.06	100	0.07
5 (比 校)	j 9	比较化合物	57	0.10	102	0.08
l	Į	_ 1	}	l	l l	1
6 (本発明)	9	8-10	75	0.05	101	0.06
7 (Hz. 192)	20	-	30	0.05	102	0.06
8 (比 级)	20	比较化合物	65	0.08	100	0.07
	1	-1	1	\ ·	1	1
9 (本発明)	20	B-10	19	9.05	99	0.07
10 (JŁ (R)	48	-	15	0.08	100	0.09
11 (12 (2)	45	比较化合物	52	0.11	97	0.10
1		-1	Į.	1	1	1
12 (本発明)	46	8-10	172	0.07	100	0.08

一方、本発明のカプラーと色素蓄象安定化無を 用いて作製された試験で色素蓄象安定化光、熱、 遠底に対する耐性試験で色素蓄象の磁色が小さら、 また未発色部のソーステインのはど発生した。 またま発色部のでは、 はたま発色部のでは、 はたまがわかる。これは発来の4当量型の3ーでは にリノー5ーピラソロン型カウッとは ないことがある。 に対するのと素蓄象安定化剤とのいった。 は は は 2、3)でも出来なかった。

第 2 表

実施费2

以科書号	カブラー	色素面色			
		安定化期	沒存率	YS_	
13 (比 役)	比较カプラー	B-10	49	0.55	
	(2)		. 1		
14 (比 晚)	比較カプラー	B-12	45	0.54	
	(2)				
15 (比較)	比較カプラー	PH- 8	60	0.55	l
	(2)				ĺ
18 (比较)	比較カプラー	PH-10	61	0.61	l
į	(2)		l		l
17 (比 较)	18	PH- 8	54	0.13	l
18 (比 较)	18	PH-10	1	0.14	l
19 (比較)	29	PH- 8	L .	0.16	l
20 (比 权)	29	PH-10	1	0.15	١
21 (本発明)	18	B-1	74	0.06	1
22 (本発明)	18	8-10	1	0.06	١
23 (本発明)	29	B-10		0.05	l
24 (本発明)	29	B-12		0.06	١
25 (本発明)	29	B-23		0.06	١
26 (本発明)	29	B-10	79	0.08	١
1		PH- 8	1	1	١
27 (本発明)	29	8-10	82	0.10	
	1	PH-10		1	ı
28 (本発明)	29	8-10	82	0.10	
1	1	PH-1	3 <u> </u>	_L	

カアラーとマゼンタ色素重量交定化所を第2表に示す組み合わせで、実施別1と全く同じように 連市し、試料13~28を作製した。試料13~ 28を実施房1に記載された方法で処理した。型 にこれらの試料を実施例1と同様に耐光性試験を 施して罰2表に示す結果を得た。

比較カプラー(2)

(第2表において、試料26、27および28にはモル比でB-10とPH化合物を2:1の割合で用い、色素審量安定化剤の建量は他の試料に用いた色素審量安定化剤と周じモル数である。)

第2表から明らかなように、従来から用いられている、4当重型の3ーアニリノー5ーピラゾロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素面を安定化用を併用した場合(試料13、14)及び本発明のカプラーに従来よく用いられているマゼンタ色素面を安定化剤を併用した場合(試料-17、

18.19.20)では、耐光試験での確色、未 発色部のソーステインを改良することはできず、 本発明のカプラーと本発明のマゼンタ色素画像安 定化剤を併用することによりはじめて的記した改 良項目をすべてを連携できることがわかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素面色安定化剤及び従来の色素面色安定化剤を併用した場合(試料-26、27、28)では、耐光試験でのY-ステインは若干増加するが残存率においては併用よる相乗効果が明白らかに認められる。

実施例3

ポリエチレンで質価ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体制から順次建設し、多色用ハロゲン化銀写賞感光材料を作成し、試異29を特た。

第1章:管理性ハロゲン化差乳剤器・

イエローカアラーとしてαーピパロイルーαー(2・4ージオキソー1ーペンジルイミダゾリジンー3ーイル)-2-クロロー5-【アー(2・4ージー(-アミルフェノキシ)アチルアミド】アセトアニリドを 6・8 mg/100cm 、青盛性塩臭化酸乳剤(臭化糖85モル%含有)を単に換算して3・2 mg/100cm 、ジープチルフタレートを 3・5 mg/100cm の連布付益となるように連設した。

第2章:中国星

2.5-ジーtーオクチルハイドロキノンを0.5mg/100cg、ジーアチルフタレートを 0.5mg/100cg 及びゼラチンを 9.0mg/100cg となる様に独設した。

ンを11.5mg/100cg となる様に建設した。

第6点:中醫局

羽4提と同じ。

第7章:保護器

セラチンを 8.0mg/100cm となる様に独設した。 上記試料 2.9 において、第3度に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような割合で認加し、血糖試料 3.0~3.8 を作成し、実施例1 と同様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに 2.0 日間照射した)を行った。核果を併せて第3表に示した。

第 3 概

KNSA	色素基础 安定化新	政 加 島 モル%/カプラー	マゼンタ色度 変数耐光残存率
29 (比 股)	-	-	21%
30 (本見明)	B-25	50	57
31 (本見明)	B - 25	100	76
32 (本見明)	B - 25	150	81
33 (本孔明)	B - 19	SO	62
34 (本見明)	B - 39	100	75
35 (本尺明)	B-19	150	រ
38 (本発明)	B-40	SO SO	55
37 (本発明)	B-40	100	<i>1</i> 1
38 (本発明)	8-40	150	80

第3種:乗撃性ハロゲン化業乳剤器

前記マゼンタカアラー例示No. 25を 3.5mg/100cg、機感性進臭化量乳料(臭化量80モル%合有)を垂に換算して 2.5mg/100cg、ジプチルフタレートを 3.0mg/100cg、及びゼラチンを12.0mg/100cg となる様に塗設した。

第4章:中国量

常外継載収削の2-(2-ヒドロキシー3-SEC - プチルー5-t - プチルフェニル) ペンソ トリアゾールを 2.5mg/100cm 、 ジープチルフタ レートを 3.0mg/100cm 、 2 . 5 - ジーt - オク チルハイドロキノンを 0.5mg/100cm 及びゼラチ ン12.0mg/100cm となる様に連致した。

第5層:赤塚性ハロゲン化差乳剤原

シアンカアラーとして2 - 【α - (2 ・4 - ジ - ι- ペンチルフェノキシ)アタンアミド】 - 4 ・ 6 - ジクロロー 5 - エチルフェノールを 4.2mg/ 100cm 、赤螺性塩臭化塩乳剤(臭化銀8 O モル% 含有)を銀に換算して 3.0mg/100cm 、トリクレ ジルフォスフェートを 3.5mg/100cm 及びゼラチ

この結果から、本発明の色素画色安定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素画像安定化化有効であり、その結果は最加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の磁色が低めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカプラーとでカラーパランスが良く、色質異性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色景画像安定 用B-25を、B-2、B-3、B-7、B-9、 B-16、B-20、B-24、B-27、B-31、B-35にそれぞれ置きかえて西様に試験 した結果、いずれの試料もマゼンタ色景の現色が 極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラ ーパランスが良く、色再製性が良好であり、本発 明の色景画像安定剤が有効に作用していることが わかった。

特許出職人 小西六字冥工果株式会社代理 人 弁理士 市之縣 宫夫香香芹